

ZINC OXIDE DISPERSION

BEST AVAILABLE COPY

Patent number: JP11279524
Publication date: 1999-10-12
Inventor: UCHIDA HIROKO; KAWADA YUZO; YAMAZAKI SEIJI;
INOMATA YUKIO; IWAI YASUSHI; TAGUCHI KAZUO;
HORIBATA TATSUYA; MIYATAKE YOSHIKAZU
Applicant: KAO CORP
Classification:
- international: C09K3/00; A61K7/00; A61K7/42; C01G9/02
- european:
Application number: JP19980305924 19981027
Priority number(s):

Abstract of JP11279524

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a clear dispersion of primary zinc oxide particles by adding a hydrophobic compd. having polar groups to fine zinc oxide particles prepd. in ethanol.

SOLUTION: This zinc oxide dispersion is prepd. by mixing an ethanol soln. of a zinc salt (e.g. zinc chloride) having a concn. of 0.01-5 mol/l with an ethanol soln. of an alkali (e.g. potassium hydroxide) having a concn. of 0.01-5 mol/l in an equivalent ratio of zinc salt/alkali of (1/0.3)-(1/1.1) at a temp of 50 deg.C or lower to give a dispersion having a pH of 8 or lower and contg. fine zinc oxide particles having an average particle size of 1-10 nm and then adding, to thus formed dispersion, a polar hydrophobic compd. (e.g. a fatty acid) in an amt. of 0.01-1 pt.wt. based on 1 pt.wt. zinc oxide. Examples of the hydrophobic compd. are 10-30C fatty acids (e.g. lauric acid), long-chain alkylsulfuric acids, long-chain mono-or dialkylphosphoric acids, acylamino acids, alkylamino acids, amide derivs., amine derivs., and guanidine derivs. which are soluble in ethanol or an ethanol-mixed solvent.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-279524

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 9 K 3/00	1 0 4	C 0 9 K 3/00 1 0 4 Z
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00 B
7/42		7/42
C 0 1 G 9/02		C 0 1 G 9/02 B
// B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00 B
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)		

(21)出願番号	特願平10-305924	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成10年(1998)10月27日	(72)発明者	内田 裕子 東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会 社研究所内
(31)優先権主張番号	特願平9-294006	(72)発明者	川田 裕三 東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会 社研究所内
(32)優先日	平9(1997)10月27日	(72)発明者	山▲崎▼誠司 東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会 社研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 有賀 三幸 (外4名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化亜鉛分散液

(57)【要約】

【解決手段】 エタノール中で調製した酸化亜鉛微粒子分散液、更に極性基を有する疎水性化合物を添加して得られる酸化亜鉛分散液、それらの製造方法、及び当該酸化亜鉛分散液を含有する化粧料。

【効果】 透明性が高く、しかも紫外線防止効果に優れた酸化亜鉛分散液を効率良く製造できる。この酸化亜鉛分散液を含有する化粧料は、紫外線防止効果に優れ、使用感が良好で、白っぽさがなく、透明感の高い仕上がりが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エタノール中で調製した酸化亜鉛微粒子に、極性基を有する疎水性化合物を添加して得られる酸化亜鉛分散液。

【請求項2】 請求項1記載の酸化亜鉛分散液の分散媒を、水又は油剤に置換して得られる酸化亜鉛分散液。

【請求項3】 亜鉛塩のエタノール溶液とアルカリのエタノール溶液とを混合してpHを8以下にすることにより得られる酸化亜鉛微粒子分散液。

【請求項4】 亜鉛塩のエタノール溶液とアルカリのエタノール溶液とを混合し、混合後のpHを8以下に調整することを特徴とする酸化亜鉛微粒子分散液の製造法。

【請求項5】 亜鉛塩のエタノール溶液とアルカリのエタノール溶液とを混合し、混合後のpHを8以下に調整して酸化亜鉛微粒子分散液を得、次いでこれに極性基を有する疎水性化合物を添加することを特徴とする酸化亜鉛分散液の製造法。

【請求項6】 請求項1～3のいずれか1項記載の酸化亜鉛分散液又は請求項4又は5記載の方法により得られた酸化亜鉛分散液を含有する化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可視光の透明性が高く、しかも紫外線防止効果に優れた酸化亜鉛分散液、その製造法、及びこれを含有し、紫外線防止効果に優れ、使用感が良好で、白っぽさがなく、透明感の高い仕上がりが見られる化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化亜鉛は、紫外線防止効果を有することから、種々の化粧料に配合されている。このうち、微粒子酸化亜鉛は、機械的粉碎により製造できるほか、ゾルゲル法などの湿式法により製造することもできる。湿式法としては、水溶液中で調製した硫酸亜鉛もしくは塩化亜鉛のヒドロゾル中のコロイド粒子を陰イオン界面活性剤で親油的に転換したのち有機溶媒でフラッシングし、次いで当該有機溶媒を乾燥除去して得られる微粒子酸化亜鉛（特公平5-77644号）がある。

【0003】しかしながら、水溶液中でヒドロゾルを調製して得られる微粒子酸化亜鉛分散液は白色であり、化粧料に適用した場合には白っぽく、透明感のない仕上がりになった。これは、微粒子酸化亜鉛の凝集による。また、表面処理に用いる陰イオン界面活性剤は、高濃度では液晶等を形成するため、低濃度で処理する必要がある、製造効率は非常に悪かった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、効率良く製造することができ、外観が透明な微粒子酸化亜鉛分散液を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、微粒子の

凝集の原因として水中での酸化亜鉛同士の水素結合に着目し、水素結合性が弱い分散系での微粒子酸化亜鉛の調製を検討した。その結果、亜鉛塩を原料として、エタノール性のアルカリ条件下で酸化亜鉛微粒子を調製すれば、透明な一次粒子の分散液を得ることができ、また、同じエタノール中で特定の疎水性化合物で処理すれば、透明性の高い親油性微粒子酸化亜鉛分散液を効率良く製造できることを見出した。更には、それらの酸化亜鉛分散液が化粧料の配合成分として好適であることを見出した。

【0006】すなわち、本発明は、エタノール中で調製した酸化亜鉛微粒子分散液、その分散液に極性基を有する疎水性化合物を添加して得られる酸化亜鉛分散液、及びそれらの製造方法を提供するものである。

【0007】また、本発明は、上記の酸化亜鉛分散液を含有する化粧料を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の酸化亜鉛微粒子分散液は、エタノール中で調製される。すなわち、亜鉛塩のエタノール溶液とアルカリのエタノール溶液とを混合して、酸化亜鉛微粒子の分散液を得る。ここで用いられる亜鉛塩としては、例えば塩化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、サリチル酸亜鉛などが挙げられ、塩化亜鉛、酢酸亜鉛が好ましく、特に塩化亜鉛が製造効率の点から好ましい。アルカリとしては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニアなどが挙げられ、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが好ましい。また、エタノール中における亜鉛塩及びアルカリの濃度は、それぞれ0.01～5mol/L程度、特に0.05～4mol/Lが好ましい。亜鉛塩とアルカリとを混合した分散液中の亜鉛濃度は、0.1mol/Lを超える濃度が好ましく、0.2mol/L以上が更に好ましく、0.3mol/L以上が特に好ましい。これは亜鉛の濃度が高いほど、酸化亜鉛微粒子の生産性が高く、使用するエタノールの量も少なくなるためである。また、亜鉛濃度が高いほど、酸化亜鉛分散液の吸収端波長が例えば330nm以上の長波長側にシフトし、より広範囲の紫外線を遮蔽できる。

【0009】亜鉛塩とアルカリとを混合する際の分散液のpHは、8以下となる条件が好ましい。ここで、分散液のpHとは、常温（20～40℃）で測定した時、校正されたpH計で表示される値のことを言う。pHは7.5以下が更に好ましく、7.2以下が特に好ましい。pHが8を超えると酸化亜鉛が凝集する傾向があるのに対し、pHが8以下では酸化亜鉛が高分散し、所望の透明な一次粒子の分散液が得られる。亜鉛塩：アルカリの当量比は1：0.3～1：1.1の範囲で混合させることが好ましく、1：0.35～1：0.95が更に好ましく、特に1：0.4～1：0.9が好ましい。上記の範囲では生成する酸化亜鉛が高分散し、所望の分散液が得られる。

亜鉛塩とアルカリとを混合する際の温度は特に限定されないが、高分散性という点から50℃以下にすることが好ましい。また、亜鉛塩とアルカリとの混合方法は、連続式、バッチ式いずれも可能である。副生する塩の粒子は、通常の濾過や遠心分離などにより除去することができ、そうすることが酸化亜鉛微粒子の安定性の観点から好ましい。

【0010】このようにして得られる分散液中の酸化亜鉛微粒子は、およそ粒径1~20nm、好ましくは1~10nmの範囲に分布し、平均粒径1~10nmの範囲のものである。

【0011】得られた分散液に、更に極性基を有する疎水性化合物を添加することにより、酸化亜鉛微粒子を表面処理することができる。ここで用いられる極性基を有する疎水性化合物としては、エタノールあるいはエタノールと混合できる溶媒に溶解するものであれば特に限定されず、脂肪酸類、長鎖アルキル硫酸類、長鎖モノアルキルリン酸類、長鎖ジアルキルリン酸類、アシルアミノ酸類、アルキルアミノ酸類、アミド誘導体類、アミン誘導体類、グアニジン誘導体類、アルキルペタイン類等が挙げられる。

【0012】これらのうち、脂肪酸類としては、炭素数1~40、特に炭素数10~30の直鎖又は分岐鎖のものが好ましく、具体的には、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、ウンデシレン酸、ラノリン脂肪酸、硬質ラノリン脂肪酸、軟質ラノリン脂肪酸、イソステアリン酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、マルガリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチニ酸、モンタン酸等が挙げられる。

【0013】長鎖アルキル硫酸類としては、炭素数10~40の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するものが好ましく、具体的にはラウリル硫酸、ポリオキシエチレンアルキル硫酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリル硫酸等が挙げられる。

【0014】長鎖モノアルキルリン酸類としては、モノ(C₅~C₄₀アルキル、アルケニル又はフルオロアルキル)リン酸エステルが挙げられ、このうち炭素数10~24、特に12~18の直鎖アルキル基、直鎖アルケニル基、分岐鎖アルキル基又はフルオロアルキル基を有するモノリン酸エステルが好ましい。

【0015】長鎖ジアルキルリン酸類としては、ジ(C₅~C₄₀アルキル又はアルケニル)リン酸エステルが挙げられ、このうち炭素数8~36、特に炭素数12~22の直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアルケニル基を2個有するリン酸ジエステルが好ましい。

【0016】アシルアミノ酸としては、N-ココイルグルタミン酸、N-ラウロイルグルタミン酸、N-ミリス

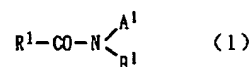
トイルグルタミン酸、N-ステアロイルグルタミン酸、N-パルミトイルアスパラギン酸、ラウロイルサルコシン、N-ヤシ油脂肪酸アシルアルギニンなどが挙げられる。

【0017】アルキルアミノ酸類としては、炭素数5~24のアルキル基を有するものが挙げられ、特に炭素数8~20の直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基を有するものが好ましい。

【0018】アミド誘導体類としては、次の一般式(1)~(5)で表される化合物が挙げられる。

【0019】

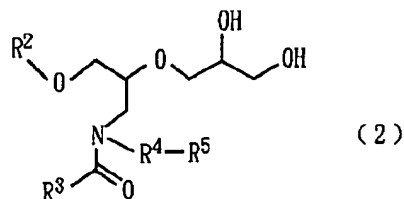
【化1】



【0020】(式中、R¹は炭素数5~24の炭化水素基を示すが、特に炭素数8~20の直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基が好ましい。A¹及びB¹はH又は-CH₂CH₂COOHを示す)

【0021】

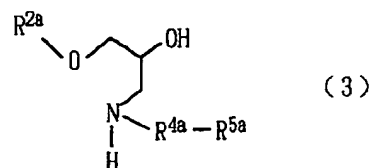
【化2】



【0022】(式中、R²及びR³は同一又は異なって炭素数1~40のヒドロキシル化されていてもよい炭化水素基を示し、R⁴は炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基又は単結合を示し、R⁵は水素原子、炭素数1~12の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基又は2,3-ジヒドロシクロピロオキシ基を示す。ただし、R⁴が単結合のときはR⁵は水素原子である。)

【0023】

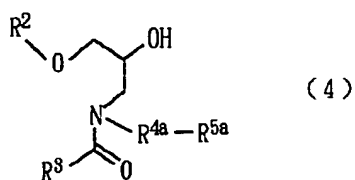
【化3】



【0024】(式中、R^{2a}は炭素数4~40のヒドロキシル化されていてもよい炭化水素基を示し、R^{4a}は炭素数3~6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基を示し、R^{5a}は炭素数1~12の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基を示す。)

【0025】

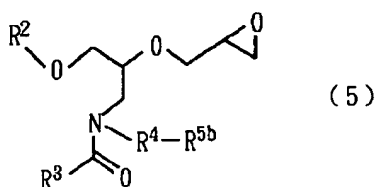
【化4】



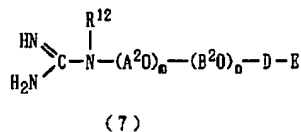
【0026】(式中、 R^2 、 R^3 、 R^{4a} 及び R^{5a} は前記と同じ)

【0027】

【化5】



【0028】(式中、 R^2 、 R^3 及び R^4 は前記と同じ。 R^{5b} は水素原子、炭素数1~12の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基又は2,3-エポキシプロピルオキシ基を示す。ただし、 R^4 が単結合のとき R^{5b} は水素原子である。)



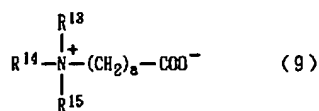
【0034】(式(7)中、 A^2 及び B^2 は同一又は異なってもよい炭素数2~8のアルキレン基を示し、 D は単結合、 $-\text{CO}-$ 又は置換基を有していてもよい炭素数1~6のアルキレン基を示し、 E は水素原子、低級アルキル基、アラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示し、 m は1~6の数を示し、 n は0~6の数を示し、 R^{12} は水素原子、低級アルキル基又は $-(\text{A}^2\text{O})_m-(\text{B}^2\text{O})_n-\text{D}-\text{E}$ を示す。式(8)中、 l は1~10の数を示し、 G は水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン酸基又はリン酸基を示し、 R^{12} は上記と同じ意味を示す。)

【0035】アルキルベタイン類としては、一般式

(9)で表される化合物、アルキルジメチルアミノオキサイド、アルキルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、アルキルヒドロキシルホベタインなどが挙げられる。

【0036】

【化8】

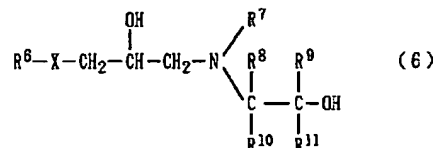


【0037】(式中、 a は1~5を示し、 R^{13} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{14} は水素原子又は炭素数1~

【0029】アミン誘導体類としては、次の一般式(6)で表される化合物が挙げられる。

【0030】

【化6】

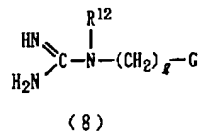


【0031】(式中、 R^6 は水酸基で置換されていてもよい炭素数1~40の直鎖、分岐鎖若しくは環状の炭化水素基又は炭素数1~5のヘテロ原子を有する炭化水素基を示し、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、同一又は異なつて、水素原子又は水酸基で置換されていてもよい炭素数1~20の炭化水素基を示し、 X は $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-\text{O}-$ (但し、カルボニル基は R^7 と結合する)を示す。)

【0032】グアニジン誘導体類としては、次の一般式(7)又は(8)で表される化合物が挙げられる。

【0033】

【化7】



20の直鎖アルキル基を示し、 R^{16} は水素原子、炭素数1~20の直鎖アルキル基、又は $\text{R}^{17}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_b-$ (b は1~5)を示す。)

【0038】また、極性基を有する疎水性化合物としては、前記のほか、アルキルベンゼンスルホン酸、ロート油、ジ2エチルヘキシルスルホサクシネート等のジアルキルスルホサクシネート、ラウリルポリエチレングリコールスルホサクシネート、ヤシ油脂肪酸メチルタウリド、ミリストイルメチルタウリン、ラウリルメチルタウリド、カゼイン、卵黄レシチン、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油マレイン酸エステル等も好適に使用することができる。

【0039】これらの極性基を有する疎水性化合物は、酸化亜鉛1重量部に対して0.01~1重量部、特に0.05~0.9重量部添加するのが好ましい。

【0040】このようにして添加された極性基を有する疎水性化合物は、分散液中の酸化亜鉛微粒子に吸着し、疎水性の酸化亜鉛とすることができる。次いで、必要に応じて分散媒を濃縮することにより、親油性微粒子酸化亜鉛を0.5~50重量%、好ましくは1~30重量%含有する、本発明の酸化亜鉛分散液を得ることができる。また、本発明の酸化亜鉛分散液には、更に界面活性剤を添加することにより、疎水性酸化亜鉛の分散性を高めることができる。

【0041】このようにして得られる本発明の酸化亜鉛分散液は、エタノールを分散媒とするものであるが、分散媒をエタノール以外の水又は油剤に置換することもできる。油剤としては、通常の化粧品に用いられるものであれば特に制限されず、例えば油脂、炭化水素油、シリコーン油、ポリオール類、フッ素系油等が挙げられる。更に油剤として一般的な有機溶剤、例えばプロパノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘプタン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等を用いることもできる。

【0042】油脂、炭化水素油としては、例えば固体状又は液体状パラフィン、クリスタルオイル、セレシン、オゾケライト、モンタンロウ、スクワラン、スクワレン等の炭化水素類；オリーブ油、カルナウバロウ、ラノリン、ホホバ油、ポリグリセリンモノステアリン酸エステル、ポリグリセリンジステアリン酸エステル、ポリグリセリンモノオレイン酸エステル、イソプロピルステアリン酸エステル、イソノナン酸イソトリデシル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、コレステロールイソステアレート等のエステル油；セチル1，3-ジメチルブチルエーテル等のエーテル油；ステアリン酸、パルミチン酸等の高級脂肪酸；セタノール、ステアリアルアルコール等の高級アルコール；天然及び合成のスフィンゴシン誘導体などを挙げる事ができる。

【0043】シリコーン油としては、例えばオクタメチルポリシロキサン、テトラデカメチルポリシロキサン、メチルポリシロキサン、高重合メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のほか、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のメチルポリシクロシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、更には、ポリエーテル・アルキル変性シリコーン、アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン等の変性シリコーンなどを挙げる事ができる。

【0044】ポリオール類としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-ブチレングリコール、1，4-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン；ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のポリグリセリン；グルコース、マルトース、マルチトール、ショ糖、フラクトース、キシリトール、ソルビトール、マルトトリオース、スレイトール、エリスリトール、デンプン分解糖還元アルコールを挙げる事ができる。

【0045】フッ素系油としては、分子内水素原子が全てフッ素原子に置換されたパーフルオロ化合物ならびに、次の一般式(10)、

【0046】

【化9】



【0047】(式中、 R^{20} は炭化水素基を示し、YはR

20 と CH_2 とをつなぐ基を示し、pは整数を示し、Rfはフッ化炭素基又は末端のみ水素原子を有するフッ化炭素基を示す。)で表されるフッ素系化合物が挙げられる。このうち、好ましいのは、一般式(1)において、総炭素数6~50であり、 R^{20} が炭素数2~30の直鎖又は分岐鎖の炭化水素基であり、Yがエステル、エーテル、アミド、ウレタン若しくは尿素結合又は基-CH(OH)CH₂O-であり、pが1又は2であり、Rfが炭素数3~20の直鎖又は分岐鎖のフッ化炭素基又は末端のみ水素原子を有するフッ化炭素基である。

【0048】以上の分散媒は、いずれかを単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0049】また、分散媒の置換方法としては、特に制限されないが、例えば分散媒の極性に適した界面活性剤及び/又はポリマーを分散媒に溶解し、これにエタノールを分散媒とする酸化亜鉛分散液を加えた後、エタノールを除去することにより達成される。ここで用いられるポリマーとしては、例えば分散媒が水の場合にはカゼイン、デキストリン、ゼラチン、ペクチン、ペクチン酸ナトリウム、デンプン、アルギン酸ナトリウム、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ニトロセルロース、結晶セルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレンイミン等が挙げられ、特にカルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロースが好ましい。

【0050】界面活性剤としては、非イオン性、陰イオン性、陽イオン性及び両性のいずれも使用することができる。界面活性剤の濃度は、分散媒中に0.01~50重量%、特に0.1~10重量%であるのが好ましい。

【0051】本発明の化粧品は、前記のような酸化亜鉛分散液を含有するものであり、当該酸化亜鉛分散液を、全組成中に0.5~98重量%、特に5~30重量%含有するのが好ましい。

【0052】本発明の化粧品には、酸化亜鉛分散液以外に、通常の化粧品に用いられる成分、例えばシリコーン油、ポリオール類、低級アルコール、油分、界面活性剤、粉体、増粘剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、香料、色素、着色顔料、薬効成分、無機塩、ステロール類、抗炎症剤、抗酸化剤又は一重項酸素消去剤、アミノ酸類、被膜形成剤、pH調整剤などを、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0053】本発明の化粧品は、常法に従って、例えば粉末型、可溶化系、乳化系、粉末分散可溶化系、粉末分散乳化系、粉末分散油系などの任意の剤型とすることができる。また、化粧水、乳液、クリーム、化粧油などのスキンケア商品をはじめ、ファンデーション、パウダ

一、口紅、頬紅、アイシャドー、ネイルエナメルなどのメークアップ化粧料などの広範な化粧料に適用することができる。

【0054】

【発明の効果】本発明の酸化亜鉛分散液は、エタノールを分散媒として効率良く製造することができるものであり、透明性が高く、しかも紫外線防止効果に優れたものである。更に分散媒をエタノール以外の水又は油剤に置換することにより、多様な用途に使用することができる。また、このような酸化亜鉛分散液を含有する本発明の化粧料は、紫外線防止効果に優れ、使用感が良好で、白っぽさがなく、透明感の高い仕上がりが見られる。

【0055】

【実施例】実施例1

塩化亜鉛8.2gをエタノールに溶解させて84mlとし、原料液とした塩化亜鉛の濃度は0.7mol/Lである。続いて、 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ に保持した当該原料液に、水酸化ナトリウム4.3gをエタノールに混合した216mlのアルカリ溶液を滴下し、スラリー300mlを得たアルカリ溶液の水酸化ナトリウムの濃度は0.5mol/L、塩化亜鉛と水酸化ナトリウムとの当量比は1:0.9、混合後の亜鉛濃度は0.2mol/Lである。得られたスラリーのpHをpH計(IOC-10R、電気化学計器社製)により測定したところ、6.3であった。更に当該スラリーを濾紙(東洋濾紙社製、No.5C)を用いて減圧濾過を行い、無色透明なゾルを得た。この酸化亜鉛分散液の吸収スペクトルを分光光度計(UV-160A、(株)島津製作所製)により測定したところ、吸収端波長は335nmであった。尚、吸収端波長は、波長に対する吸光度曲線に基づき、曲線の変曲点における接線と波長軸との交点にて求めた。

【0056】以上の操作を同様に繰り返して、得られたゾル150mlそれぞれに、極性基を有する疎水性化合物として(A)モノC₁₆直鎖アルキルリン酸、(B)長鎖フッ素変性モノアルキルリン酸、フッ素変性アルキル基=C₇F₁₅C₂H₄-, (C)アミン誘導体(前記式(6)において、R⁷~R¹¹が水素原子、R⁶がiso-C₁₈H₃₇、Xが酸素原子であるもの)、(D)卵黄レシチン(PL-100P; キューピー社製)、(E)ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン(アンヒトール24B; 花王社製)、(F)N-ラウロイル-L-グルタミン酸(アミソフトLA; 味の素社製)、を1重量%含有するエタノール溶液をそれぞれ150ml加え、酸化亜鉛を2重量%含有する分散液を6種類得た。次に、これら分散液をそれぞれ減圧にて濃縮し、親油化された酸化亜鉛を含有する濃縮液を得た。

【0057】実施例2

実施例1で極性基を有する疎水性化合物(A)にて処理することで得られた酸化亜鉛を含有する濃縮液に、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20E、

O)(HLB14.9)3gの水溶液を添加し、その後、残存するエタノールを除去して水を分散媒とする酸化亜鉛分散液(本発明品1; 酸化亜鉛40重量%含有)を調製した。

【0058】実施例3

実施例1で極性基を有する疎水性化合物(B)にて処理することで得られた酸化亜鉛を含有する濃縮液に、パーフルオロ炭化水素油であるフォンブリンHC04(アウシュモント社製)を添加し、その後、残存するエタノールを除去してフォンブリンHC04を分散媒とする酸化亜鉛分散液(本発明品2; 酸化亜鉛25重量%含有)を調製した。

【0059】実施例4

実施例1で極性基を有する疎水性化合物(C)にて処理することで得られた酸化亜鉛を含有する濃縮液に、モノステアリン酸ソルビタン(HLB4.7; 花王社製)2.5gとスクワラン(日光ケミカル社製)を加え、その後、残存するエタノールを除去してスクワランを分散媒とする酸化亜鉛分散液(本発明品3; 酸化亜鉛35重量%含有)を調製した。

【0060】実施例5

実施例1で極性基を有する疎水性化合物(D)にて処理することで得られた酸化亜鉛を含有する濃縮液に、ポリグリセリンジステアリン酸エステル(コスモール42; 日清製油社製)を加え、その後、残存するエタノールを除去してポリグリセリンジステアリン酸エステルを分散媒とする酸化亜鉛分散液(本発明品4; 酸化亜鉛34重量%含有)を調製した。

【0061】実施例6

実施例1で極性基を有する疎水性化合物(E)にて処理することで得られた酸化亜鉛を含有する濃縮液に、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム(コータミン24P; 花王社製)3gとグリセリンを加え、その後、残存するエタノールを除去してグリセリンを分散媒とする酸化亜鉛分散液(本発明品5; 酸化亜鉛27重量%含有)を調製した。

【0062】実施例7

実施例1で極性基を有する疎水性化合物(F)にて処理することで得られた酸化亜鉛を含有する濃縮液に、シリコーン系非イオン界面活性剤(SH3775M; 東レ・ダウコーニング社製)3gとシリコーン油(KF96A-6cs; 信越化学社製)を加え、その後、残存するエタノールを除去してシリコーン油を分散媒とする酸化亜鉛分散液(本発明品6; 酸化亜鉛29重量%含有)を調製した。

【0063】実施例8

塩化亜鉛109.0g及び水酸化ナトリウム54.4gとを、エタノールと混合して各1Lとし、原料液とした塩化亜鉛の濃度は0.8mol/L、水酸化ナトリウムの濃度は1.36mol/Lである。これらの原料液を30℃に温度調整した後、各300ml/minの速度でT字

管内に流すことにより、スラリー2Lを得た（塩化亜鉛と水酸化ナトリウムとの当量比は1：0.85、混合後の亜鉛濃度は0.4mol/Lである）。得られたスラリーのpHをpH計（D-12型 堀場製作所（株）製）で測定したところ、7.2であった。更に当該スラリーを遠心分離機（SCR20BA、日立工機（株）製）により遠心分離を行い、濃度3.2%の酸化亜鉛のエタノール分散液を得た。吸収端波長は340nmであった。

【0064】実施例1と同様な極性基を有する疎水性化合物として（A）モノ直鎖C₁₆アルキルリン酸を1重量%含有するエタノール溶液を150mL加え、酸化亜鉛を2重量%含有する分散液を得た。次に、これら分散液をそれぞれ減圧にて濃縮し、親油化された酸化亜鉛を含有する濃縮液を得た。得られた酸化亜鉛を含有する濃縮液に、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン（20E.O.）（HLB14.9）の3gの水溶液を添加し、その後、残存するエタノールを除去して水を分散媒とする酸化亜鉛分散液（本発明品7；酸化亜鉛35重量%含有）を調製した。

【0065】実施例1～8で得られた酸化亜鉛分散液はいずれも、透明性が高く、しかも紫外線防止効果に優れたものであった。

【0066】比較例1（特公平5-77644号公報製造例1記載の酸化亜鉛の調製）

1M塩化亜鉛水溶液中に0.1M炭酸ナトリウム水溶液を1：1の重量比で添加し、30分間攪拌を続け白色のヒドロゾルを得た。これにアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.15M加えてゾルを親油化し、次いでキシレンを25mL加えてフラッシングし、白色のオルガノゾルを得た。このものを減圧下で乾燥してキシレンを留去し、微粒子酸化亜鉛粉末（比較品1）1gを得た。

【0067】試験例1

実施例2～8で得られた酸化亜鉛分散液及び比較例1で得られた酸化亜鉛粉末を用いて調製された酸化亜鉛分散液について、可視光透過率を測定した。各試験液は20重量%酸化亜鉛分散液とし、実施例2～8については各分散液の分散媒を希釈することにより、比較例1の粉末については製造時に用いた分散媒（キシレン）に再分散させることにより濃縮調製した。可視光透過率は、厚さ1cm当たりの可視光（500nm）の透過率を測定することにより求めた。結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

	実 施 例							比較例
	本発明品1	本発明品2	本発明品3	本発明品4	本発明品5	本発明品6	本発明品7	比較品1
透過率（%/cm）	38	40	39	36	41	44	37	4

【0069】

実施例9（化粧水）

（成分）	（重量%）
エタノール	6.0
酸化亜鉛分散液（本発明品1）	20.0
尿素	2.5
コハク酸	1.5
グリセリン	5.0
精製水	バランス

【0070】

実施例10（エッセンス）

（成分）	（重量%）
酸性ヘテロ多糖類*1	0.20
アルキル変性カルボキシビニルポリマー*2	0.50
エタノール	6.40
尿素	2.50
ε-アミノカプロン酸	0.83
コハク酸	1.50
グリセリン	12.00
ジプロピレングリコール	3.00
パラオキシ安息香酸メチル	0.20
水酸化カリウム	0.25
ポリオキシエチレン（20）イソセチルエーテル	0.30

酸化亜鉛分散液（本発明品7）	20.00
精製水	バランス
*1：特開昭64-10997号公報の実施例1に準じて製造したチューペロースの カルス由来の酸性ヘテロ多糖類	
*2：ペムレンTR-1（グッドリッチ社製）	

【0071】

実施例11（乳液）

（成分）	（重量％）
セタノール	1.0
イソノナン酸イソトリデシル	5.0
オリーブ油	8.0
ポリオキシエチレン（10）硬化ヒマシ油	1.0
モノステアリン酸ソルビタン	1.0
酸化亜鉛分散液（本発明品4）	20.0
ブチルパラベン	0.1
メチルパラベン	0.1
エタノール	3.0
グリセリン	2.0
1，3-ブチレングリコール	2.0
香料	0.1
精製水	バランス

【0072】

実施例12（O/W型クリーム）

（成分）	（重量％）
ステアリン酸	2.0
セタノール	1.0
コレステロール	1.0
オリーブ油	1.0
セチルリン酸	0.5
環状シリコーン*1	5.0
モノステアリン酸ソルビタン	2.0
ポリオキシエチレン（40）硬化ヒマシ油	0.5
酸化亜鉛分散液（本発明品6）	20.0
微粒子酸化チタン	2.0
ブチルパラベン	0.1
メチルパラベン	0.1
グリセリン	10.0
L-アルギニン	0.3
香料	0.1
精製水	バランス

*1：SH245（東レ・ダウコーニングシリコーン社製）

【0073】

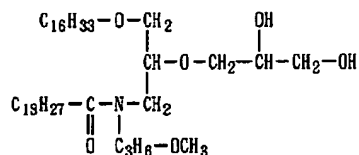
実施例13（エアゾール化粧料）

（成分）	（重量％）
トリクロサン	0.01
アルミニウムヒドロキシクロライド	1.50
タルク	1.00
酸化亜鉛分散液（本発明品5）	10.00
ミリスチン酸イソプロピル	2.00
香料	0.20

噴射剤	バランス
【0074】	
実施例14 (W/O型クリーム)	
(成分)	(重量%)
酸化亜鉛分散液 (本発明品3)	20.0
セラミド類似構造物質*1	3.0
ジメチルシロキサン・メチル (ポリオキシエチレン)	
シロキサン共重合体*2	2.0
コウジ酸	2.0
ヒアルロン酸ナトリウム	0.1
硫酸マグネシウム	0.1
エタノール	5.0
グリセリン	2.0
L-アルギニン	0.2
香料	0.1
精製水	バランス

*1: 特開平8-319263号公報記載の方法に準じて製造した
下記化合物

【0075】
【化10】



【0076】*2: シリコーンSH 3775M, 東レ・ダウコー
ニング社製
【0077】

実施例15 (O/W型クリーム)	
(成分)	(重量%)
ステアリン酸	2.0
セタノール	1.0
コレステロール	1.0
パーフルオロポリエーテル*1	0.1
オリーブ油	1.0
パーフルオロヘキシルエチル-1, 3-ジメチルブチル	2.0
エーテル	
セチルリン酸	0.5
モノステアリン酸ソルビタン	2.0
硬化ヒマシ油ピログルタミン酸イソステアリルジエステル	2.0
酸化亜鉛分散液 (本発明品2)	20.0
微粒子酸化チタン	2.0
ブチルパラベン	0.1
メチルパラベン	0.1
グリセリン	10.0
L-アルギニン	0.3
香料	0.1
精製水	バランス

*1: フォンブリンHC04 (アウシュモント社製)

【0078】実施例9~15で得られた化粧料はいずれも、塗布後に不自然な白浮きがなく、かつ紫外線遮断効果に優れたものであった。また、実施例9の化粧水にあ

っては、製品の外観上も高い透明性を有するものであった。

【手続補正書】

【提出日】平成10年12月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】

【実施例】実施例1

塩化亜鉛8.2gをエタノールに溶解させて84mLとした(原料液とした塩化亜鉛の濃度は0.7mol/Lである)。続いて、 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ に保持した当該原料液に、水酸化ナトリウム4.3gをエタノールに混合した216mLのアルカリ溶液を滴下し、スラリー300mLを得た(アルカリ溶液の水酸化ナトリウムの濃度は0.5mol/L、塩化亜鉛と水酸化ナトリウムとの当量比は1:0.9、混合後の亜鉛濃度は0.2mol/Lである)。得られたスラリーのpHをpH計(IOC-10R、電気化学計器社製)により測定したところ、6.3であった。更に当該スラリーを濾紙(東洋濾紙社製、No.5C)を用いて減圧濾過を行い、無色透明なゾルを得た。この酸化亜鉛分散液の吸収スペクトルを分光光度計(UV-160A、(株)島津製作所製)により測定したところ、吸収端波長は335nmであった。

尚、吸収端波長は、波長に対する吸光度曲線に基づき、曲線の変曲点における接線と波長軸との交点にて求めた。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】実施例8

塩化亜鉛109.0g及び水酸化ナトリウム54.4gとを、エタノールと混合して各1Lとし、原料液とした(塩化亜鉛の濃度は0.8mol/L、水酸化ナトリウムの濃度は1.36mol/Lである)。これらの原料液を 30°C に温度調整した後、各300ml/minの速度でT字管内に流すことにより、スラリー2Lを得た(塩化亜鉛と水酸化ナトリウムとの当量比は1:0.85、混合後の亜鉛濃度は0.4mol/Lである)。得られたスラリーのpHをpH計(D-12型 堀場製作所(株)製)で測定したところ、7.2であった。更に当該スラリーを遠心分離機(SCR20BA、日立工機(株)製)により遠心分離を行い、濃度3.2%の酸化亜鉛のエタノール分散液を得た。吸収端波長は340nmであった。

フロントページの続き

(72)発明者 猪股 幸雄
東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社
社研究所内
(72)発明者 岩井 康
東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社
社研究所内

(72)発明者 田口 和男
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内
(72)発明者 堀端 達也
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内
(72)発明者 宮武 良和
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.